

Beiträge zur Chemie des Schwefels

Zur Kenntnis der Fluoride und Oxyfluoride des Schwefels

In a u g u r a l - D i s s e r t a t i o n

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer hohen

**Naturwissenschaftlich-Mathematischen
Fakultät**

der

Bad. Ruprecht-Karls-Universität zu Heidelberg

vorgelegt von

Kurt Ehrmann

aus Mannheim
1934

5486-986

Erschienen in
Journal für praktische Chemie
N. F. Band 142, Heft 3—5. Februar 1935.

Gedruckt mit Genehmigung der Naturwissenschaftlich-Mathematischen
Fakultät der Universität Heidelberg.

Dekan:
gez. Erdmannsdörffer.

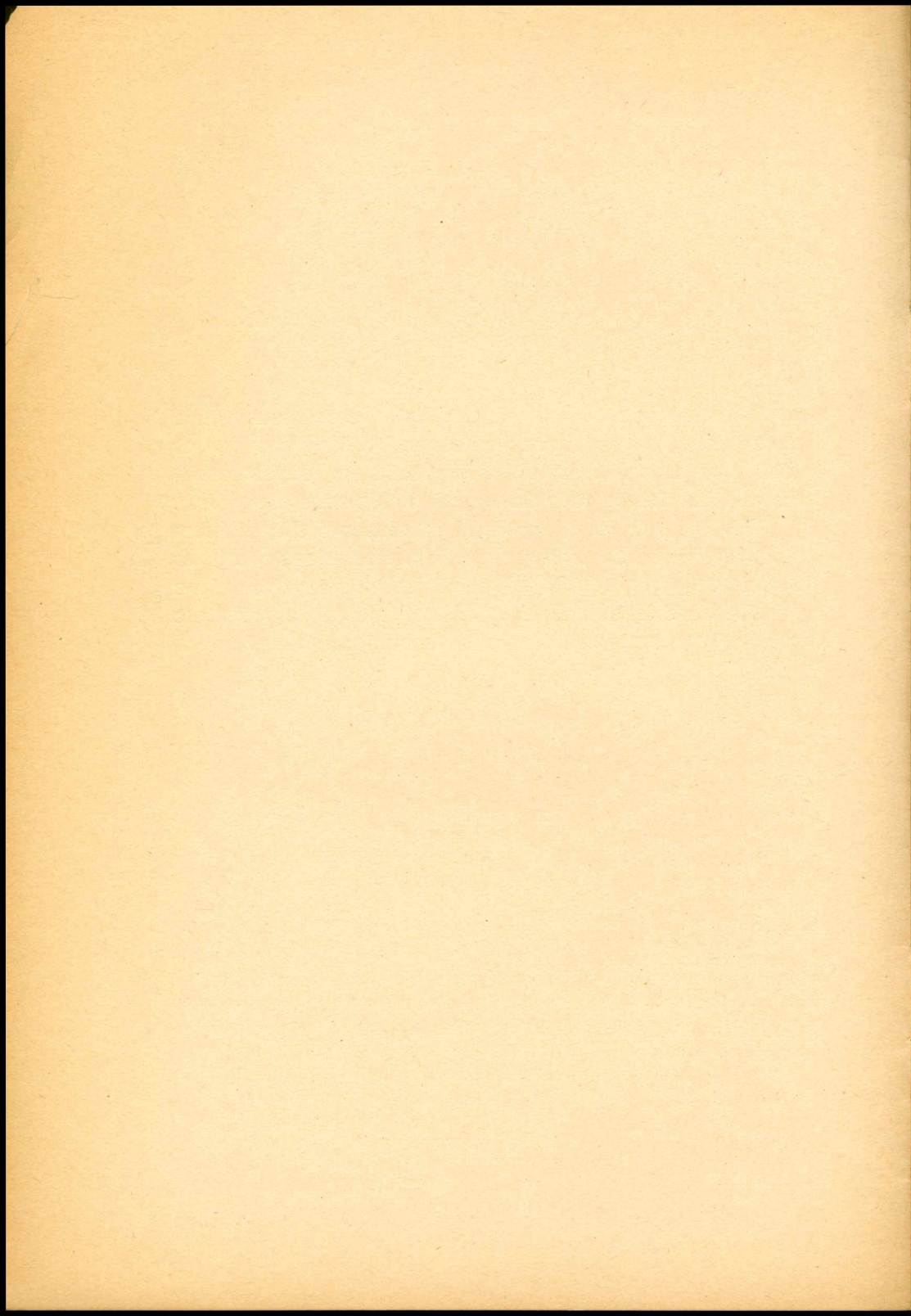
Referent:
gez. Trautz.



KNY-20-00615

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter Leitung von Herrn Professor Dr. M. Trautz in der Zeit vom April 1932 bis März 1934 im physikalisch-chemischen Institut der Universität Heidelberg ausgeführt.

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer für das große Interesse, das er meiner Arbeit entgegenbrachte, sowie für seine stets freundliche Hilfsbereitschaft und die Überlassung zahlreicher Apparate meinen ergebensten Dank auszusprechen.



Inhaltsangabe.

I. Bisheriger Stand der Kenntnisse: 1. Binäre Fluoride: a) SF_6 ; b) SF_4 ; c) S_2F_2 ; d) SF_2 . 2. Oxyfluoride: e) SO_2F_2 ; f) SOF_2 ; g) $\text{SO}_2\text{OH.F}$. Anhang: Darstellungsweisen binärer Schwefelfluoride. – II. Aufgaben bei Erforschung des Systems Schwefel-Fluor. – III. Über Sulfurylfluorid, SO_2F_2 : a) Reindarstellung des Gases; b) Schmelzpunkt, Siedepunkt und Dampfdichte; c) Löslichkeit und Hydrolyse; d) Thermische Zersetzung. – IV. Gleichgewichte im System Schwefel-Fluor (analog S-Cl). – V. Untersuchungen an Schwefelfluorür, S_2F_2 : a) Darstellung und Definierung der Substanz (Schmelzpunkt, Siedepunkt, Dampfdichte, Analyse); b) Thermischer Zerfall des Schwefelfluorürs; Einleitung: 1. Zerfall durch Erhitzen (Druckkurve, Zerfallsgebiet); 2. Zerfall im elektrischen Funken. 3. Ergebnisse aus 1 und 2. c) Reaktion des Schwefelfluorürs mit anderen Gasen: 1. mit SiF_4 ; 2. mit SO_2 ; 3. mit O_2 ; 4. mit H_2 . d) Allgemeine Eigenschaften des Schwefelfluorürs. – VI. p, T -Diagramme. – Dampfdruckkurve: a) S_2F_2 – SF_2 ; b) S_2Br_2 . – VII. Vergleichung der Schwefelfluoride untereinander und mit den übrigen Halogeniden der 6. Gruppe des periodischen Systems. – VIII. Zusammenfassung. – IX. Literaturverzeichnis.

Zusammenfassung.

1. Die bisherigen Kenntnisse über Schwefelfluoride und Schwefel-oxyfluoride wurden zusammengestellt.

2. Das bestehende Verfahren zur Darstellung von SO_2F_2 wurde durch Verwendung von BaCl_2 abgeändert. Man erhält so SO_2F_2 mit rund 60% Ausbeute.

3. Schmelzpunkt und Siedepunkt des SO_2F_2 wurde auf $\pm 1^\circ$ mit den Moissan'schen Werten übereinstimmend gefunden. Die Dampfdruckkurve wurde aufgenommen und daraus L zu 4,85 Cal/Mol (Trouton-Konstante: 21,7) berechnet.

4. Es wurde festgestellt, daß SO_2F_2 mit wäßriger KOH schneller reagiert, als nach den Literaturangaben anzunehmen war. Die Zersetzungsgeschwindigkeit steigt mit der Konzentration der Lauge.

5. Die Moissan'schen Beobachtungen über die thermische Zersetzbarkeit des SO_2F_2 werden bestätigt. Über 420° tritt Reaktion mit dem Glas ein, wobei Schwefeloxyde entstehen. SF_6 wurde nicht beobachtet.

6. Bei der Darstellung von S_2F_2 aus AgF und S wurden die Angaben von M. Centnerszwer und C. Strenck im wesentlichen bestätigt gefunden. Das Gas enthält noch Beimischungen, von denen es nicht völlig (bis zu $\sim 8\%$) getrennt werden konnte; laut Analyse und Dampfdichte sind diese leichter und schwefelärmer als S_2F_2 ; es ist nach unseren Erfahrungen als Hauptbeimischung SF_2 anzunehmen, Centnerszwer allerdings hatte einen kleinen Schwefelüberschuß gefunden. Unser reinstes, nach vielfachem Gefrieren und Fraktionieren abgetrenntes Produkt schmolz bei -114 bis -110° und siedete von -95 bis -85° , enthielt noch $6-10\%$ SF_2 .

7. Es wurde beobachtet, daß die thermische Zersetzung des S_2F_2 bei $+90^\circ$ beginnt und zwischen 200 und 350° lebhaft wird; über 400° werden die Glasgefäße angegriffen. Der Zerfall, sowohl durch reines Erhitzen, als auch im elektrischen Funken, erfolgt unter Volumkontraktion und Ausscheidung von Schwefel. Die gasförmigen Zerfallsprodukte sind z. T. leichter und schwefelärmer als S_2F_2 und insoweit als SF_2 anzusprechen. Ferner wird eine farblose Flüssigkeit beobachtet, die bei $\sim +30^\circ$ siedet; infolge der geringen Menge konnte sie nicht näher definiert werden, es wird jedoch ein Polythionfluorid darin vermutet. Wie beim S_2Cl_2 spielen auch beim Zerfall des S_2F_2 Disproportionierungen eine Rolle: einerseits entsteht freier Schwefel und Polythionfluoride, andererseits Polyfluoride (SF_2 ; eventuell noch höhere).

SF_4 und SF_6 wurden beim Zerfall des S_2F_2 aber nicht beobachtet.

8. Allgemeine und chemische Eigenschaften des S_2F_2 wurden geprüft und gefunden, daß es ziemlich reaktionsfähig, jedoch weniger angreifbar als S_2Cl_2 ist. U. a. wurde seine Oxydierbarkeit verfolgt; sie führt zu SOF_2 , SO_2 und SO_3 , während SO_2F_2 nicht erhalten wurde.

9. Dampfdruckmessungen an $S_2F_2-SF_2$ -Gemischen zeigten, daß S_2F_2 im festen Gebiet einen Umwandlungspunkt hat. Schmelzpunkt und Siedepunkt steigen mit wachsendem SF_2 -Gehalt. Der Siedepunkt ist hieraus jedoch nicht sicher zu erschließen. Für reines S_2F_2 haben wir den von O. Ruff angegebenen Siedepunkt von $-38,4^\circ$ als richtiger angenommen.

10. Zu Vergleichszwecken vorgenommene Dampfdruckmessungen an S_2Br_2 bewiesen erneut die große Zerseßlichkeit dieser Verbindung. Die Dampfdruckkurve ist dafür nur bis $\sim 85^\circ$ und 50 mm Hg einigermaßen glatt verfolgbar. Dauernd und rasch steigendes L beweist jedoch, daß auch schon vorher die Zersetzung beginnt.

Lebenslauf.

Am 12. Januar 1909 wurde ich, Kurt Richard Ehrmann, als Sohn des Hauptlehrers Friedrich Ehrmann und seiner Ehefrau Emilie geb. Marquetant, zu Mannheim geboren. Ich bin arischer Abstammung, evang. Konfession und besitze die badische Staatsangehörigkeit.

Von Ostern 1915 bis Herbst 1918 besuchte ich die Bürgerschule in Mannheim, dann das Realgymnasium I daselbst, welches ich zu Ostern 1927 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Im Sommersemester 1927 bezog ich die Universität Heidelberg und studierte zunächst allgemein Mathematik und Naturwissenschaften, mit dem Ziel: Höheres Lehramt. Im Sommersemester 1929 spezialisierte ich jedoch meine Studien auf Chemie. Das Verbandsexamen I für Chemiker legte ich am 10. November 1930, das Verbandsexamen II am 22. April 1932 ab. Im Frühjahr 1930, 1931 und 1932 arbeitete ich jeweils als Volontär im anorganisch-analytischen Laboratorium der Firma C. F. Böhringer & Söhne in Mannheim-Waldhof (Abteilung: Dynamidon).

Von April 1932 bis März 1934 war ich dann mit den Arbeiten vorliegender Dissertation im physikalisch-chemischen Institut der Universität Heidelberg beschäftigt.

Mein akademischen Lehrer waren: Becker, Bothe, Erdmannsdörffer, Freudenberg, Hieber, Jänecke, Kautsky, Lenard, Liebmann, Mecke, E. Müller, Nieland, Röhrer, Rosenthal, Rüger, Salomon-Calvi, O. Schmidt, Stollé, Strecker, Strigel, Trauß, und Ziegler.



